

011407301

WPI Acc No: 1997-385208/199735

Microporous polyvinylidene difluoride membrane used in microfiltration - including thin, highly porous, internally isotropic membranes and highly asymmetric membranes having high flow rates

Patent Assignee: USF FILTRATION & SEPARATIONS GROUP INC (USFF-N); MEMTEC AMERICA CORP (MEMT-N); PALL CORP (PALL); USF FILTRATION & SEPARATION GROUP INC (USFF-N)

Inventor: DITTER J F; WANG I; ZEPF R

Number of Countries: 075 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9726134	A1	19970724	WO 97US1496	A	19970122	199735 B
AU 9722510	A	19970811	AU 9722510	A	19970122	199747
US 5834107	A	19981110	US 9610294	P	19960122	199901
			US 97785962	A	19970122	
EP 888211	A1	19990107	EP 97905674	A	19970122	199906
			WO 97US1496	A	19970122	
CN 1213339	A	19990407	CN 97193080	A	19970122	199932
JP 2000505719	W	20000516	JP 97526315	A	19970122	200032
			WO 97US1496	A	19970122	
US 6110309	A	20000829	US 9610294	P	19960122	200043
			US 97785962	A	19970122	
			US 98137485	A	19980820	
AU 723265	B	20000824	AU 9722510	A	19970122	200045
KR 99081911	A	19991115	WO 97US1496	A	19970122	200052
			KR 98705623	A	19980722	
EP 1464477	A2	20041006	EP 97905674	A	19970122	200465
			EP 200476791	A	19970122	
EP 888211	B1	20041103	EP 97905674	A	19970122	200475
			WO 97US1496	A	19970122	
			EP 200476791	A	19970122	
DE 69731462	E	20041209	DE 97631462	A	19970122	200481
			EP 97905674	A	19970122	
			WO 97US1496	A	19970122	
CA 2244180	C	20050301	CA 2244180	A	19970122	200517
			WO 97US1496	A	19970122	
CN 1103682	C	20030326	CN 97193080	A	19970122	200537

Priority Applications (No Type Date): US 9610294 P 19960122; US 97785962 A 19970122; US 98137485 A 19980820

Cited Patents: US 4203848; US 4629563; US 4933081

Abstract (Basic): WO 9726134 A

A microporous polyvinylidene difluoride (PVDF) membrane has a microporous surface comprising minimum pores, an opposite surface

THIS PAGE BLANK (USPTO)

comprising maximum pores, and a thickness between them comprising a porous support formed from filamentous webs of polymer material. Also claimed are: (a) membranes including: an asymmetric integral membrane, where the porous support comprises flow channels having diameters which gradually increase along a gradient from the microporous surface to the opposite surface; and an internally isotropic membrane, where the porous support comprises flow channels having diameters which correspond to a first average diameter, which is that of the minimum pores, within a first region of the porous support which is adjacent to the microporous surface, and having diameters which correspond to a second average diameter, which is that of the maximum pores, within a second region of the support which is adjacent to the opposite surface; the diameters of the flow channels between the first and second regions of the support are constant; (b) preparation of the membrane; and (c) an improved filtering device comprising an ozone resistant microporous PVDF membrane for filtering aqueous solutions.

USE - In a variety of microfiltration applications including electronic water filtration where ozone is present, and in batteries as a separator between different cells of a battery, or to house an alkaline gel.

ADVANTAGE - The highly porous, ultrathin membranes have high flow rate and exhibit good chemical resistance, tensile strength and elongation at break.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B32B 5/14

B01D 39/14 B05D 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97193080.5

[43]公开日 1999 年 4 月 7 日

[11]公开号 CN 1213339A

[22]申请日 97.1.22 [21]申请号 97193080.5

[30]优先权

[32]96.1.22 [33]US [31]60/010,294

[86]国际申请 PCT/US97/01496 97.1.22

[87]国际公布 WO97/26134 英 97.7.24

[85]进入国家阶段日期 98.9.15

[71]申请人 美国梅姆特克公司

地址 美国马里兰州

[72]发明人 王易帆 杰罗姆·F·迪特尔

罗伯特·泽普夫

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 黄益芬

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 高度多孔的聚偏二氟乙烯膜

[57]摘要

本发明涉及合成聚合物膜材料的领域。该膜是用浇铸聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物溶液和/或分散体而形成的。按照本发明方法形成的膜都是高度多孔的。本申请公开了内部各向同性膜和高度不对称的PVDF膜。本发明的膜可作为多种微量过滤膜和超薄膜的应用。

ISSN 1000-8427 4

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种微孔聚偏二氟乙烯聚合物的膜, 该膜具有一个含最小孔的微孔表面, 一个含最大孔的反面, 并在两个面之间有一个厚度, 该厚度部分含由聚合物材料的纤细丝网构成的多孔支承体。
- 5 2. 权利要求 1 的膜, 其中聚偏二氟乙烯是 HYLAR - 461。
3. 权利要求 1 的膜, 还含有约 1 % 至约 30 % 重量的聚乙烯基吡咯烷酮。
4. 权利要求 3 的膜, 其中的聚乙烯基吡咯具有的平均分子量为 45,000 道尔顿。
- 10 5. 权利要求 3 的膜, 其中的聚乙烯基吡咯烷酮具有的平均分子量为 9,000 道尔顿。
6. 权利要求 1 的膜, 该膜和一种湿润剂接触使其亲水。
7. 权利要求 6 的膜, 其中的湿润剂包括羟基丙基纤维素。
8. 权利要求 6 的膜, 其中的湿润剂包括一种表面活性剂。
- 15 9. 权利要求 1 的膜, 还包含一种叠合的支承体材料。
10. 权利要求 9 的膜, 其中的支承体是一种无纺聚合物织物。
11. 权利要求 1 的膜, 其中的膜是一种中空的纤维。
12. 权利要求 1 的膜, 该膜具有一种整体不对称的结构, 微孔表面的最小的孔有第一平均直径, 反面的最大的孔有第二平均直径, 其中第二平均直径对第一平均直径的比值是约 5 至约 500。
- 20 13. 权利要求 12 的膜, 在 10psid 水中的流速约 25 至约 500 厘米/分。
14. 权利要求 12 的膜, 其中膜的厚度小于约 140 μm 。
15. 权利要求 14 的膜, 其中膜的厚度小于约 70 μm 。
16. 权利要求 12 的膜, 其水的泡点自约 0.5 至约 50psid。
- 25 17. 权利要求 12 的膜, 其多孔支承体的孔的大小由微孔表面至反面呈梯度逐渐增加。
18. 权利要求 1 的膜, 该膜至少在其约 80 % 的厚度上具有各向同性的结构。
19. 权利要求 18 的膜, 其中该厚度低于约 75 μm 。
- 30 20. 权利要求 19 的膜, 其中该厚度低于约 30 μm 。

21. 一种制备聚偏二氟乙烯的膜的方法包括以下的步骤:
准备一种包括约 12 % 和 20 % 重量之间的聚偏二氟乙烯和在约 0 % 和 30 % 重量之间的亲水聚合物并溶于溶剂中的浇铸配料;
把该配料浇铸成薄膜;
5 把该薄膜暴露在一种气体环境中;
使该膜在水浴中凝结; 和
收取生成的微孔聚偏二氟乙烯膜, 该膜具有一个含最小孔的微孔表面, 一个含最大孔的反面, 并在两个面之间有一个厚度, 该厚度部分包含由聚合物材料的纤细丝网构成的多孔支承体。
- 10 22. 权利要求 21 的方法, 其中配料在浇铸步骤中的温度在约 21 °C 至约 35 °C 之间。
23. 权利要求 21 的方法, 其中气体环境中水的相对湿度在约 50 % 至 100 % 之间。
24. 权利要求 21 的方法, 其中暴露这一步骤的时间约 2 秒至约 120 秒。
- 15 25. 权利要求 21 的方法, 其中水浴的温度在约 20 °C 至约 80 °C 之间。
26. 权利要求 21 的方法, 其中亲水聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮。
27. 权利要求 26 的方法, 其中聚乙烯吡咯烷酮的平均分子量约 45,000 道尔顿。
28. 权利要求 21 的方法, 还包括把形成的膜和一种湿润剂接触的另一步
20 骤而使膜亲水。
29. 权利要求 28 的方法, 其中湿润剂包括羟基丙基纤维素。
30. 权利要求 28 的方法, 其中湿润剂包括一种表面活性剂。
31. 权利要求 21 的方法, 还包括将一种支承体叠合至生成的膜的另一步
骤。
- 25 32. 权利要求 31 的方法, 其中支承体是一种无纺的聚合物织物。
33. 一种不对称整体微孔聚偏二氟乙烯聚合物膜, 该膜有一个含最小孔的微孔表面, 一个含最大孔的反面, 并在两个面之间有一厚度, 此厚度部分包含一由聚合物材料的纤细丝网形成的多孔支承体, 其中多孔支承体含流动通道, 其中流动通道的直径在由微孔表面至反面呈梯度逐步增加。
- 30 34. 一种内部各向同性的微孔聚偏二氟乙烯聚合物膜, 该膜有一个含最小孔的微孔表面, 该最小孔有第一平均直径, 一个含最大孔的反面, 该最大

孔有第二平均直径，并在两个面之间有一厚度，此厚度部分包含一由聚合物材料的纤细丝网形成的多孔支承体，其中多孔支承体含流动通道，其中流动通道的直径基本上相当于多孔支承体的第一区域的第一平均直径，该多孔支承体的第一区域靠近微孔表面，以及其中流动通道的直径基本上相当于该多孔支承体第二区域的第二平均直径，该多孔支承体的第二区域靠近反面，以及其中在该多孔支承体第一区域和该多孔支承体第二区域之间的流动通道的直径基本不变。

35. 权利要求 34 的膜，其中多孔支承体的第一区域约低于多孔支承体厚度的 10 %。

10 36. 权利要求 34 的膜，其中多孔支承体的第二区域约低于多孔支承体厚度的 10 %。

15 37. 一种用于过滤水溶液的改进的过滤器，其特征在于包含一个抗臭氧的微孔聚偏二氟乙烯聚合物膜，该膜有一含最小孔的微孔表面，一含最大孔的反面，并在两个面之间有一厚度，该厚度部分包含由聚合物材料的纤细丝网形成的多孔支承体。

38. 权利要求 37 的改进过滤器，其中抗臭氧的膜的水的流速在 10psid 下为约 25 至约 500 厘米/分。

高度多孔的聚偏
二氟乙烯膜

5

发明背景

1. 发明领域:

本发明涉及用浇铸聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物溶液及/或分散体而形成的合成聚合物膜材料的领域。按照本发明方法形成的膜都是高度多孔的。公开了内部各向同性膜和高度不对称的 PVDF 膜。本发明的膜可用于多种微量过滤的用途。

2. 技术背景:

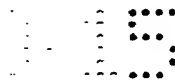
人们对生产 PVDF 聚合物膜已产生了很大的兴趣并做出了很大的努力。将 PVDF 膜能有效地用于过滤的基本原因是 PVDF 在包括大量用于消毒水的臭氧等氧化条件下是稳定的。PVDF 与大多数无机和有机酸、脂族和芳族烃类、醇、和卤化溶剂也都不发生作用。它溶于某些非质子传递溶剂, 如二甲基甲酰胺, N - 甲基吡咯烷酮和热丙酮。此外, 在 - 50 至 140 °C 的温度范围内, PVDF 具有良好的物理性质。

美国专利 4,203,848 中叙述了 Grandine 制备的被很多人认为是第一个实用的 PVDF 微孔膜。该膜是用湿 - 热型转相方法制得的。在制备过程中, PVDF 在丙酮沸点 55 °C 下溶解在丙酮中。浇铸后, 膜经过热法硬化和水/丙酮(20/80 体积)浴硬化。丙酮在 55 °C 时是 PVDF 的好溶剂, 但在室温下溶解性能差, 所以实际上 Grandine 采用的是热和液体的复合硬化法。

Benzinger 浇铸 PVDF 超滤器时所用配料的优选溶剂是磷酸三乙酯, 非溶剂是各种含羟基化合物。见美国专利 4,384,047。

Josefiak 公开的 PVDF 是几种“多孔成型体”中的一种。采用热硬化法浇铸。见美国专利 4,666,607。

在美国专利 4,774,132 中, Joffee 等人公开了制备活性和改性 PVDF 结构体的方法。相似地, Pegen 等人在美国专利 5,282,971 中公开了含以共价键与膜联结的季铵基改性的 PVDF 膜。在美国专利 5,019,260 中 Gsell 等人公



开了对蛋白质具有低亲合力的 PVDF 过滤介质。

Costar 公司在公布的 PCT 申请号 WO 93/22034 中公开了制备 PVDF 膜的方法，所制备的膜据说具有改进的流速。但是，这种膜看来完全是各同同性的结构，包含紧密排列的连续聚合物颗粒，膜中的孔在结构上与烧结的金属相似。

Sasaki 等人在 7 月 20 日 1988 公布的美国专利 4,933,081 和英国专利 22,199,788A(“Fuji 专利”)中公开了一种 PVDF 的配方。在实施例 1 中 PVDF 的配方有相对高的聚合物浓度(20 %)，它暴露在 60 °C，相对湿度 30 % 的空气中。此外，Fuji 的配方还含有高浓度的聚乙烯吡咯烷酮，这是一种共溶剂/溶胀剂。Fuji PVDF 膜表面的孔约在 0.45 μm 和 0.65 μm 之间，膜的厚度为自 100 μm 至 110 μm 。

Sasaki 专利中的膜都具有二度不对称结构。在截面中，膜有一微孔面和一粗孔面。孔的直径先沿一条由微孔面至粗孔面的线降低，在膜的微孔面和粗孔面之间孔的大小降到最小。然后，沿一条至粗孔面的线，孔的大小又开始增加，但是增加的程度，以及由此形成的膜不对称性不像传统的 Wrasidlo(美国专利 4,629,583)不对称膜那样显著。

不对称或各向异性的膜在现有技术上是众所周知的。例如，Wrasidlo 在美国专利 4,829,563 和 4,774,039 中以及 Zepf 在美国专利 5,188,734 和 5,171,445 中都公开了不对称膜及其生产方法。Wrasidlo 的专利公开了第一个真正的不对称的微量过滤膜。在 Wrasidlo 专利文章中的“不对称”是用来表示经过微孔表面和基体结构之间的截面时，孔大小逐渐变化的膜。这种膜和反渗透膜以及大多数超滤膜大不相同。大多数超滤膜在“非微孔表层”和膜基体结构之间存在突然的不连续性，在技术上也被看作是不对称的。

Wrasidlo 和 Zepf 专利都公开了高度不对称的、整体的、具有微孔外皮的膜。这样的膜具有高流速和优良的保存性能。该膜通常是用改进的“转相”法在一个溶剂/非溶剂体系中用一个聚合物亚稳态两相分散体，经浇铸并与非溶剂接触而制成。Zepf 的专利是 Wrasidlo 专利的改进。

一般转相法经过以下步骤：(i)将一种含有合适的高分子量聚合物、溶剂和非溶剂的溶液或混合物浇铸成薄膜、管或中空的纤维，(ii)用下面的一种或数种机理使聚合物沉淀：

(a) 把溶剂和非溶剂蒸发掉(干法)；

(b) 暴露在一种非溶剂的蒸气中, 如水蒸气, 蒸气吸收在暴露的表面上(蒸气相引发沉淀法);

(c) 在非溶剂液体(通常是水)中硬化(湿法); 或

(d) 将热膜硬化, 使聚合物的溶解度剧烈下降(热法)。

5 相从溶液向凝胶的转变过程示意如下:

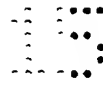
SOL 1 \longrightarrow SOL 2 \longrightarrow 凝胶
(溶液) (分散体)

SOL 1 基本上是一种均相的溶液, SOL 2 基本上是一种分散体, 凝胶是生成的聚合物基质。引发 SOL 2 生成的过程取决于所采用的转相法。但通常, 该引发过程与聚合物在该 SOL 中的溶解度有关。在湿法中, 浇铸 SOL 1 并与该聚合物的一种非溶剂接触, 引发 SOL 2 的生成, 然后“沉淀”出凝胶。在蒸气相引发的沉淀方法中, 浇铸 SOL 1 并暴露在一含聚合物的非溶剂的气体中, 引发生成 SOL 2, 然后沉淀出凝胶。在热法中, 将 SOL 1 进行浇铸, 降低浇铸膜的温度生成 SOL 2, 再“沉淀”出凝胶。在干法中, 浇铸 SOL 1 并与气体(如空气)接触, 使一种或几种引发生成 SOL 2 的溶剂蒸发掉, 然后生成凝胶。

在浇铸配料中的非溶剂对聚合物不总是惰性的; 实际上它通常因不是惰性而称之为溶胀剂。在 Wrasidlo 型配方中, 以下将加以讨论, 选择非溶剂的类型和浓度是重要的, 因为它是决定配料是否存在相分离的主要因素。

20 通常, 非溶剂是重要的成孔剂, 它在配料中的浓度显著影响最终膜中的孔的大小和孔大小的分布。聚合物浓度也影响孔的大小, 但不如非溶剂那样明显。但它影响膜的强度和孔隙度。在浇铸溶液或配料中除了主要组分以外, 还可以有少量的其它成分, 如表面活性剂或脱膜剂。

聚砜特别适用于生成高度不对称的膜, 特别是在两相 Wrasidlo 的配方中。它们不是均相的溶液而是由两个分开的相组成: 一个是富含溶剂的低浓度(约 7%)较低分子量聚合物的透明溶液; 另一个相是富含聚合物, 混浊的, 高浓度(约 17%)高分子量聚合物的胶体溶液。这两个相含有相同的三种组分, 即聚合物、溶剂和非溶剂, 但浓度和分子量分布很不同。最重要的是两相互不溶解, 如果放置不动, 它们会分开。因此, 混合物必需呈分散体保存, 同时要不断搅动直到膜浇铸时为止。在 Wrasidlo 型配方中, 所提供浇铸料基本上呈 SOL 2(分散体)态。因此, 该分散体是用做生成凝胶的原料而上述的



中间步骤。该过程如下:

SOL2 —————→ 凝胶
(分散体)

5 和以前的技术相比, 这种方法的改进使 Wrasidlo 膜具有更高的不对称性和均匀的稠度。

相分离是由非溶剂及其在浇铸混合中的浓度造成的, 但并不是每种非溶剂都能做到这一点。如果静置不动, 两个相将彼此分离, 但每一个相本身则是相当稳定的。如果混合物的温度变动了, 相转移就发生了。加热会生成更多的透明相; 冷却则相反。浓度变化的效果相同, 但如 Wrasidlo 所述, 存在
10 一个临界浓度范围或窗口, 在此范围内存在相分离体系。Wrasidlo 对于这种分散的聚合物/溶剂/非溶剂在常温下的相图上的不稳定的区域作了限定。该区域是在旋节线以内或在旋节线和双结点曲线之间, 其中存在着两个大范围的分离层。

由于聚合物的高疏水性和浇铸混合物的热力学不稳定状态, 其中预先存在
15 在两个相, 一个富溶剂相, 另一个富聚合物相(当进行转相时, 其它体系一定经历的状态), 当由于硬化而在界面生成一个微孔表层, 并从而发展成高度不对称的膜时, 不稳定的 Wrasidlo 混合物很快沉淀。这种膜的结构是 Wrasidlo 和 Zepf 专利所共有的。

微孔表皮是膜的细孔面, 在浇铸过程中构成了空气-溶液界面或硬化液
20 - 溶液界面。在 Wrasidlo 专利和本公开内容中, “表皮”一词并非指在某些膜中存在的比较厚的几乎不渗透的的聚合物层。在这里, 微孔表皮是一个复盖在各种厚度的微孔区域上部的相当薄而多孔的表面。在下面的微孔区域的孔可以是相同大小也可以比表皮的孔小一些。在不对称膜中, 在从膜的表皮到膜的反面时微孔区域逐渐变大。孔大小逐渐增加的区域有时叫做不对称
25 区, 该膜无皮的面有时叫做粗孔面。和粗孔表面相反, 此表皮有时也叫做微孔表面。

在某些配方和浇铸条件下, 在浇铸过程中, 有可能在膜的反面-即与浇铸支承体接触并且不直接暴露在湿空气或不直接与浇铸法中的硬化浴相接触的表面发生“成皮”作用。这时出现一层“反面表皮”, 它通常较薄, 一般
30 低于膜厚度的 10 %, 并通常高度多孔, 虽然此多孔网络或丝网面的截面比在两表层之间(如果有两表层的话)膜的内部有更微密填充的外观。

聚合物膜也可以用浇铸聚合物的均相溶液制得。这类配料的组成已在 Wrasidlo 相图中旋节线/双结点区域以外。由均相溶液浇铸成的膜也可能是不对称的，虽然它们一般不如由相分离配料浇铸得的那样高度不对称。

5 Wrasidlo 膜与现有技术的膜相比已改进了流速和渗透选择性。这种改进的流速和渗透选择性是由于膜的结构所造成的。

Zepf 专利公开了改进的 Wrasidlo 型聚合物膜。这种膜有明显更多的大小更一致的微孔表皮的孔，能大大提高流速，所有给定孔径的流动协变性大大降低。Zepf 膜的改进是由于改变了 Wrasidlo 的方法，包括降低了浇铸和硬化的温度，减少了在浇铸和硬化之间对环境的暴露。Zepf 还指出降低浇铸和硬化温度会使膜形成过程中对配方和工艺参数的微小变动的敏感程度降
10 至最低。

Wrasidlo 专利还公开了 PVDF 不对称膜的制备方法。见美国专利 4,774,039，实施例 6，栏 12，行 20 - 34。但根据 Wrasidlo 专利制备的 PVDF 膜不像是微孔膜。

15 在已有技术中还没有一种微孔 PVDF 膜具有高度的不对称结构。因而，所有已有技术的 PVDF 膜与高度不对称膜相比在流速方面受到限制。因此，正如本专业普通技术人员所知，现有技术中很需要一种具有高度不对称性和高流速的微孔 PVDF 膜。此外，制备出具有高流速的超薄微孔 PVDF 膜将是很有用的，不管这种膜在结构上是各向同性还是不对称的。另外，这类膜若
20 能有稳定的生产方法则还将会获得更大的效益。

发明概述

我们意外地发现根据本发明能够制备具有异常流速的微孔、高度不对称的 PVDF 膜。我们还发现微孔、内部各向同性的 PVDF 膜是能够制备的。这种膜在截面上具有聚合物的纤细丝网结构。

25 因此，本发明的第一个方面是公开了一种微孔表面有最小孔的和反面有最大孔的微孔 PVDF 聚合物膜。两表面之间的空隙是由聚合物的纤细丝网构成的多孔支承体。本发明的膜可以用 PVDF HYLAR - 461 制备，并也可以含约 1 % 至约 30 % 重量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，其优选的类型是平均分子量约 45,000 道尔顿的 PVP。或者，膜可以含平均分子量约 9,000 道尔顿的
30 PVP。为了使膜亲水可以使其与湿润剂相接触，如羟基丙基纤维素(HPC)，或者湿润剂可以是一种表面活性剂。此外，本发明的膜可以有一层支承材料

与膜相叠，该材料为无纺聚合物纤维。本发明的膜不一定是平片状，也可以制成空心纤维状。

5 本发明的第二个方面是该 PVDF 膜有最小孔的微孔表面和最大孔的反面。该两表面之间是聚合物的纤细丝网构成的多孔支撑体。本发明的这种膜也可以有一个整体的不对称结构，其最大孔的平均直径与最小孔的平均直径的比值约为 5 至约 500。本发明的膜的水的流速在 10psid 磅/英寸压差下约为 25 至约 500 厘米/分。它们的厚度约小于 140 μm ，优选的厚度小于约 70 μm 。本发明的膜的水的泡点约为 0.5 至约 50psid。本发明的膜的多孔支承结构可以是由微孔表面至反面逐渐增大孔大小的梯度所组成。

10 本发明的第三个方面是该 PVDF 膜有最小孔的微孔表面和最大孔的反面，而该两表面之间是聚合物的纤细丝网构成的多孔支承体。该膜可以占其至少约 80 % 的厚度是各向同性的结构。膜的厚度可以小于约 75 μm ，优选的可以小于约 30 μm 。

15 本发明的第四个方面提供了制备 PVDF 膜的方法：浇铸的配料含约 12 % 至 20 % 重量的 PVDF，约 6 % 至 30 % 重量的一种亲水聚合物，如 PVP，把配料溶解在一种溶剂中，配料浇铸成薄膜，把薄膜暴露在气体中，在水浴中凝结该膜，最后获得一个微孔 PVDF 聚合物膜。用这种方法制得的膜可以有一个最小孔的微孔表面和一个有最大孔的反面，该两表面之间有一多孔支承体，此多孔支承体是由聚合物纤细丝网构成。在本方法的浇铸步骤中，配料混合物的温度可以在约 21 $^{\circ}\text{C}$ 至约 35 $^{\circ}\text{C}$ ，气体的相对湿度可以在约 50 % 至 100 % 之间。暴露的时间约 2 秒至约 120 秒，硬化水浴的温度约 20 $^{\circ}\text{C}$ 至 20 $^{\circ}\text{C}$ 。配料混合物中的 PVP 的平均分子量约 45,000 道尔顿。浇铸和硬化后，可把生成的膜和一种湿润剂，如 HPC 和/或一种表面活性剂相接触，使膜亲水。本方法的步骤还可以包括把生成的膜叠合到一种纺织或无纺的聚合物织
25 物支承体上。

本发明的第五个方面提供一种不对称整体微孔 PVDF 聚合物膜，该膜有最小孔的微孔表面和有最大孔的反面，在该两表面间有一个区域。该区域可以是由聚合物纤细丝网构成的多孔支承体，而该多孔支承体可以有流动通道。该流动通道的直径沿着由微孔表面至反面的梯度而逐渐加大。

30 本发明的第六个方面是一种内部各向同性的微孔 PVDF 膜。该膜有一个有给定平均直径(第一平均直径)的最小孔的微孔表面，和一个有不同的给定

平均直径的最大孔的反面。在膜的两表面之间可以是一种由聚合物纤细丝网构成的多孔支承体，并可能有相对固定直径的流动通道。因此，在本发明的膜中可能有三个区域。一个区域靠近微孔表面，可占膜总厚度的 10 % 以下，其孔的大小和微孔侧面的皮孔的大小相似。另外一个区域靠近反面，也占膜总厚度的 10 % 以下，其孔的大小和反面孔的大小相似。膜的中间区域可占膜总厚度 80 % 或更多一些，并且可有基本上固定直径的流动通道，中间的流动通道的直径与靠近膜两边的流动通道的直径相比是中等大小。

本发明的第七个方面是一种改进的过滤器，具有一个过滤水溶液的膜。其改进在于该膜是一种抗臭氧的微孔 PVDF 聚合物膜，具有最小孔的微孔表面和最大孔的反面，以及在该两表面之间有一多孔支承体。该多孔支承体是由聚合物纤细丝网构成的，此抗臭氧膜在 10psid 下水的流速约自 25 至约 500cm/min。

附图简述

图 1 是扫描电子显微镜的系列照片(SEMs)，显示用于比较的膜的截面图：图 1a 是本发明的一个内部各向同性的 PVDF 膜(500X)；图 1b 是本发明的一个不对称的 PVDF 膜(1,000X)；图 1c 和 1d 是从 Costar 的世界专利申请号 WO 93/22034 复印过来的 SEMs，显示其 PVDF 的截面结构(3000X)。

图 2 是一系列 SEMs，显示本发明一个内部各向同性膜的各种视图。图 2a 是一截面图(500X)。图 2b 是微孔表面图(1,500X)。图 2c 是粗孔表面图(500X)。该膜的微孔表面的孔的大小约为 $0.5 \mu m$ 。

图 3 是一系列 SEMs，显示本发明另一个内部各向同性膜的各种视图。图 3a 是截面图(750X)。图 3b 是一微孔表面图(1,500X)。图 3c 是一粗孔表面图(1,000X)。该膜的微孔表面的孔的大小约为 $2 \mu m$ 。

图 4 是两张 SEMs，显示本发明的一个不对称膜。图 4a 是截面图(1,000X)。图 4b 是一微孔表面图(5,000X)。该膜的微孔表面的孔的大小约为 $0.45 \mu m$ 。

优选实施方案的详细叙述

前面已提到，本发明涉及我们意外的一个发现，这就是能够制备两种不同类型具有特定流速的微孔 PVDF 膜。该两种类型是：内部各向同性膜和高度不对称膜。这两种不同膜结构的共性在于其多孔的结构，而这种结构明显地是聚合物凝胶的生成方式所造成的。这种共性可容易地从检测和比较本发

明的膜和已有技术的膜的这两种截面的 SEMs 而看出。

例如，参看图 1，比较其中四个截面 SEM 图：图 1a 是本发明的一个内部各向同性的 PVDF 膜(500X)；图 1b 是本发明的一个不对称的 PVDF 膜(1,000X)；图 1c 和 1d 是 Costcer 的世界专利申请号 WO 93/22034 的 SEMs，
5 显示 PVDF 的截面结构(3000X)。可以看出，本发明的内部各向同性的膜(图 1a)具有较多的聚合物纤维织物网。同样地，本发明不对称的膜(图 1b)有一个由微孔表面(或近下面)至开孔表面约四分之三的区域。此处的构造明显地包含聚合物的相互连接的纤维或网。相反地，Costar 膜(图 1c 和 1d)看来没有如纤细的丝网那样的纤维或网结构。而且聚合物凝胶成球状或颗粒状，类似
10 烧结金属的结构。

本发明的内部各向同性膜和高度不对称性膜的另一共同特点是两种膜都在微孔表面或其邻近处有一狭窄的孔区。即本发明的膜比微孔表面中或其周围区域有更开放的基体结构。这种结构使本发明的膜在粗孔进料接触时显示出明显低的阻力。膜的选择性受微孔表面或其旁边收缩的孔的限制。

15 这里所用的“微孔”一词指的是有微孔膜表面的膜，其平均孔直径超过约 $0.01 \mu m$ 。在微孔表面的最大孔的直径优选地不超过约 $8 \mu m$ 。以下将提到，具有平均孔直径小于 $0.01 \mu m$ 的膜一般被分类为超滤膜、反渗透膜和气体分离膜。

“内部各向同性的”此处指的是在膜截面的大部分具有基本均匀的孔直径的膜，或者指从微孔表面至反面的孔大小并无显著梯度变化的膜。例如，内部各向同性的膜可以在微孔表面有较小的孔，但在多孔聚合物基体结构中有较大的孔，而该孔的大小从微孔表面至聚合物基体结构通常并不逐渐增大。此外，微孔表面是一个相当薄并稠密的区域，它的每单位面积孔的密度大于多孔基体结构。多孔基体结构则是相对厚的不那么稠密的区域，其孔密
20 度较低。因而，本发明的内部各向同性的膜在微孔表面和反面之间孔的大小显示出突然的变化，这和 Wrasidlo 型不对称膜中孔的大小从微孔表面至反面逐渐变大是不同的。

由于本发明的膜在靠近膜的反面也可以有一个相当稠密的表层区域，因此一个内部各向同性的膜在两表面上的孔的直径可能和高度不对称膜孔的
30 直径很相近。因此，只根据表面孔的数据是不能得出本发明的膜是内部各向同性的还是高度不对称的结论。关键的特征是内部的区域：通常为膜中部厚

度的约 80 %。在高度不对称的膜中，这个内部区域的特征在于孔或流动通道的直径是逐渐增大的。相反地，内部各向同性的膜的内部区域的孔或流动通道的直径是基本不变的。这种结构上的区别在 SEMs 中是很明显的，同时也可以从不同内部结构膜的流速数据中看出来。我们已发现，并在此公开，

5 一种可重复控制和操纵此内部膜结构的方法。

此地所用“不对称的”一词是指具有孔大小的梯度的膜。即不对称膜的最小或最细微的孔是在微孔表面中或其邻近处。在膜的微孔表面和反面之间，孔大小通常是逐渐增加的，最小的孔距微孔表面最近，最大的孔在反面或靠近反面的粗孔表面。

10 此地所用“整体”一词是指由单一的聚合物溶液或配料所浇铸成的膜。这和非整体或复合膜是不同的，后者是由一种以上的聚合物溶液或配料浇铸成的分层或复合的膜。也可以把两个或更多浇铸后完整的膜组合在一起成为复合膜。

本发明优选的膜是整体的微孔膜，具有孔大小由约 $0.01\ \mu\text{m}$ 至约 $8.0\ \mu\text{m}$ 的微孔表面。在实施例中提供了具有 $0.1, 0.3, 0.45, 0.5, 0.667, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0$ 和 $5.0\ \mu\text{m}$ 微孔表面孔的膜。该膜也有一个反面。微孔表面通常在浇铸过程中是直接暴露在环境或硬化浴中。而反面通常是不暴露的，该面是与在上面浇铸该膜的支承结构相接触的。因此，在本发明中有时把反面称做浇铸面。

15

20 本发明的膜的反面也含微孔，该微孔的大小可能比微孔表面的孔更大。优选的膜反面孔的大小约为 $3, 4, 5, 6, 20$ 和 $30\ \mu\text{m}$ 。

本发明的膜在微孔表面和反面之间有多孔的结构。该多孔基体结构可以是基本上各向同性的或不对称的。所得到的结构的类型取决于以下的因素，包括：聚合物的类型和浓度，溶剂，非溶剂；浇铸条件如刀隙，配料温度；

25 环境因素如从浇铸到硬化之间的暴露时间，暴露大气的湿度以及硬化浴的组成和温度。

本发明的内部各向同性和高度不对称膜的一个共同特征是优选的膜有聚合物的纤维丝网。见图 1a 及 1b。相反地，上面提到用已有技术方法制得的膜，如 Costar 膜(图 1c 及 1d)看来没有聚合物的纤维结构，而是聚合物胶凝成球状或颗粒状，与烧结金属的结构相似。

30

上面已读到，本发明的膜在微孔表面和粗孔面之间有一定的孔大小的差

异。但是，某些膜主要是各向同性的基体结构，而其它膜则主要是不对称的基体结构。换言之，本发明的膜在微孔表面中或其靠近处与膜的基体结构相比有狭窄的孔的大小。但在每一个表面的“皮层”区域的厚度是相当薄：通常小于膜的总厚度的 10 %，优选地小于 7 %。在微孔表面中或其旁边的狭窄的孔区域会使本发明的膜的基体结构很疏松，因而易于流通，同时由于孔区的限制因而有好的保留性能。

本发明的 PVDF 膜，不管是高度不对称或内部各向同性的，其特征都在于具有一个相当大的空隙体积。在某些实施方案中，空隙体积至少是约 45 %，50 % 或 55 %。本发明的膜的其它实施方案的空隙体积至少是约 60 %，65 % 或 70 %。本发明膜的另外实施方案的空隙体积至少是约 75 %，80 % 或 85 %。测定空隙体积可以用比较干燥的膜和潮湿膜重量的方法，或计算干燥膜的密度并和固体块状聚合物或等体积的聚合物混合物的密度相比较。

本发明的膜通常是很“疏松”的膜，对液体流动产生有限的阻力，但仍能借助弯曲度和最小的孔径有效地分离出颗粒物。因而可看到本发明的膜有极好的流速。例如，下表列出微孔表面的孔大小、反面的孔大小、和流速：

表 I

内部结构	微孔表面孔大小 (μ m)	反面孔大小 (μ m)	流速 (厘米/分 @ 10 psid)
各向同性	0.1	3.0	7
不对称	0.1	3.0	40
各向同性	0.3	3.0	31
不对称	0.45	—	79
不对称	0.5	20.0	73
不对称	0.667	—	81
不对称	0.8	20.0	84
各向同性	1.0	4.0	36
各向同性	2.0	5.0	53
不对称	2.0	30.0	144
不对称	2.0	20.0	178

不对称	2.0	20.0	268
各向同性	3.0	5.0	72

以下我们将看到本发明的膜比已有技术的膜有明显改进的流速。例如在 Costar 专利中, Costar 膜和 Millipore 公司生产的 PVDF 膜进行了比较, 见 Coster 表 I, 第 11 页。在下表中, 本发明的膜的流速和 Costar 及 Millipore 的膜进行了比较:

5

表 II

微孔表面孔 大小	本发明的 流速	本发明平均 流通孔大小	Costar 专利流速	Millipore 流速	Millipore 平均流通孔大小
0.1	7 - 40	-	3.6 - 4	2.8	228
0.22	-	-	8 - 10	6.5	424
0.3	31	-	-	-	-
0.45	78	-	20 - 60	16	-
0.5	73	0.85	-	-	-
0.65	-	-	40 - 50	38	1.15
0.667	81	-	-	-	-
2.0	144 - 268	1.9	125 - 190	-	-

注意: 在上表中所有的孔大小用 μm , 所有的流速用厘米/分 @ 10 psid。

为了比较, 如有可能就得出平均流通孔的大小。重要的是要注意本发明的模的平均流通孔的大小比测试的 Millipore 膜更接近实际表层的孔大小。为
10 评估不同膜流速的差异, 一般用表层孔大小相同的膜进行比较。但是, 更有意义的比较是在有相同平均流通大小的膜之间进行。这样的比较显示出本发明的膜在流速方面和现有技术能得到的膜相比有了惊人的改进。

本发明的膜比较薄。例如, 本发明的内部各向同性的膜可制成薄到约 20 - 25 μm , 优选的厚度是自约 25 至约 50 μm 。本发明的不对称膜通常比
15 其对应的内部各向同性膜稍厚一些。例如优选的不对称膜的厚度在约 60 和约 125 μm 之间。

本发明的膜用较高浓度的聚合物制备, 自约 12 % 至 20 % 或更高一些。对高度不对称的膜, 配料的优选温度在 21 $^{\circ}\text{C}$ 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 而对内部各向同

性的膜则或是低于 21 °C 或是高于 35 °C。另外，在优选实施方案中，聚合物的配料或膜浇铸后，膜暴露在湿空气中。优选较长的暴露时间，自约 5 或 10 秒至约 1 或 2 分钟或更长一些；优选较高的湿度，由约 60 % 至约 100 % 的相对湿度。采用较高的湿度或较长的暴露时间要取得相同的结果就要相应或相当地降低其中另一个参数。暴露之后，膜在含相当高浓度的聚合物非溶剂的硬化浴中硬化。硬化温度优选在约 45 °C 和 70 °C 之间。

采用上述方法即可制出具有优异流通性能的 PVDF 膜。实际上，我们已制出流通速度可以与不对称聚砜膜相比并具有泡点低至 5 磅/平方英寸差压的膜。磅每平方英寸差压是在膜两面的压力差；膜的泡点与膜的渗透性相关，低的泡点说明为使空气穿过一个预先湿润过的膜只需要较低的压差。本发明 PVDF 膜的泡点和具有相同平均流通孔大小的高度不对称 Wrasidlo 一型聚砜膜的泡点相近。现有技术的 PVDF 膜却不是这样，这说明本发明的膜的孔隙度和流速优于现有技术的 PVDF 膜。

本发明配方中聚合物的较高浓度使膜具有强度并使其延伸率等性能提高。此外，我们观察到在基体结构中形成的大空隙减少了。把浇铸的膜暴露在湿空气中看来是生成开孔的原因，我们用聚砜也做出这类似的结果，这在共同未决的 1994 年 3 月 4 日提交的 美国专利申请系列号 08/206,114 中叙述过。

但是有趣的是，我们观察到，在湿空气中暴露使本发明的膜和用聚砜得到的膜在结构上有很大不同。浇铸并经相同环境暴露的聚砜膜有一双层结构：一个多孔表面复盖在一各向同性区上，而各向同性区又复盖在一不对称区上。看来，本发明的膜中的各向同性区是由于“汽相引发的沉淀过程”，即由于空气中的水汽和聚合物膜互相作用而生成的或至少是由其引发的，因而生成均匀的或各向同性的孔。这和纤维素混合酯或硝酸纤维素的膜类似。但是由于溶剂或非溶剂的蒸发极小，因而在硬化浴中，硬化液冲入和固定各向同性区域并生成和固定该不对称区域。

另外，我们看到用本方法制得的聚砜膜在某些情况下，微孔表层下孔大小的分布明显集中了。这种结构有助于说明在孔隙度分析中所观察到密集的孔，如我们看到的最大孔大小为 1.0 μm 和平均孔大小为 0.8 μm 的膜。这证明了内部“用皮层复盖”过程，类似于在 Wrasidlo 和 Zepf 膜中皮层的生成。这种可能性得到 Michaels 在美国专利 3,615,024，第 5 列，43 - 54 行

的支持。该专利公开了当水渗入浇铸膜受到由于水而先形成的紧密表层的限制时就产生了梯度孔的结构。或者，在各向同性区域的膜是可以肉眼看出是各向同性的，实际上它们孔的分布情况能说明孔隙度数据和比可能存在的大孔更大的泡点。

- 5 本发明的膜优选地含一定量的水进行浇铸，而水严格说是一种非溶剂。借助平衡固体物浓度、湿度和暴露时间，我们已合成了高度多孔的、有足够强度的膜，适合于超薄膜方面的应用。在附表和 SEM 照片中我们提供了配方、孔大小和其它特性以及条件等的比较数据。如上所述，由于本发明膜的强度提高了，即使不用纤维增强，PVDF 膜也可以合成为高度多孔的超薄膜。但是，已有的经验表明如果认为必要的话，PVDF 可以在织物上浇铸。因此，本发明也提供某些优选的叠层方法和增强技术。

- 15 为了提高强度并保持本发明膜的特征，膜可以与用各种织物叠合。例如，适用的叠层材料有纺织材料和无纺材料，熔融吹塑的材料、聚酯和聚烯烃。例如，聚酯、聚丙烯、尼龙、聚对苯二甲酸乙酯和聚乙烯都可用做本发明的膜的纺织或无纺的支承体。根据特定的用途选择特定的叠层材料。为了与本发明的膜叠合，可以采用加热或粘合技术，这是本领域的普通技术人员已知的。

- 20 为了生产商业批量的本发明的 PVDF 膜，浇铸或生产线所在的地方，即在浇铸点(如刮刀叶片或平板涂布器)和硬化水之间的区域，使膜经受潮湿条件和受控的空气流动作用。上述的大孔聚砜膜也是这样。但是由于凝胶和熟化时间的不同，PVDF 通常需要更长的空气暴露时间。因而，生产 PVDF 膜时生产线的速度必须慢一些或者湿的通道要更长一些。例如，如果 PVDF 膜的浇铸速度是每分钟 20 英尺和需要一分钟的湿空气处理，则暴露距离必须是 20 英尺。

- 25 本发明的膜必须是疏水或亲水的。浇铸后是疏水的膜必须用一种湿润剂进行后处理使其有亲水性。适用的润湿剂有表面活性剂和亲水性聚合物。有用的表面活性剂是 ZONYL(杜邦公司，Bloomington，特拉华州)和 TRITON X - 100(罗姆哈斯公司，费城，宾夕法尼亚州)。亲水聚合物有羟基丙基纤维素(HPC)。优选的 HPC 处理方法是把膜浸入含 HPC 水溶液的浴中；浴中还可以含一种或多种表面活性剂，单独或与 HPC 合并。湿润剂也可以加到硬化浴中，因而膜被处理成亲水性，并成为硬化步骤的一部分。
- 30

本发明的膜适用于全范围的微孔过滤应用，包括存在臭氧的电子水过滤。本发明的膜的一项重要应用是在蓄电池中，膜可以用做电池隔室之间的隔板，或容纳碱性凝胶。这种应用需要高度微孔的超薄膜，厚度约 $30\ \mu\text{m}$ ，对含 1 摩尔氢氧化钾(KOH)的丙烯碳酸酯不起作用。在水中，这种浓度相当于 pH 约 14。虽然丙烯碳酸酯在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下是 PVDF 的潜溶剂，但丙烯碳酸酯即使在室温时也可能是一种强膨胀剂，我们发现本发明的 PVDF 膜即使在略高检室温的温度下也能抗丙烯碳酸酯的侵袭。确实，在本发明的膜所进行的浸渍实验中，膜成功地经受住了由丙烯碳酸酯含 1 摩尔氢氧化钾(KOH)形成的严酷条件。此外，本发明的一块浇铸在无纺尼龙上的 PVDF 膜的样品也经受住了丙烯碳酸酯/KOH。在每项浸渍实验中，本发明的膜显示了良好的化学稳定性，膜未卷曲，强度未降低。

在膜的配料混合物中，除了 PVDF 外，还有一种亲水的聚合物，如，聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇。这类亲水聚合物可提高配料混合物的粘度，也可影响孔隙度和孔结构。这类亲水聚合物也一定会和其它影响膜结构的因素互相作用，如浇铸温度，硬化温度，暴露在湿空气中的时间，膜暴露的空气中的温度和相对湿度等等。本发明的膜也可以不加亲水聚合物就浇铸，或所加入亲水聚合物在配料混合物中的最终浓度可高到配料混合物的约 30%，经常是至少有 1%、2%、3% 或 5% (重量)。

由于本发明的很多 PVDF 膜的配方含高浓度的聚合物，因而有高的粘度，使本发明的配方很适用于纺成微孔中空纤维。在本发明的 PVDF 中空纤维膜的一个实施方案中，或是空气或是一种非溶剂如水，含溶剂或其它非溶剂化学品，是用在腔内，而外表面在一液体(如水)中硬化以前暴露在各种环境中，如湿空气，干空气，或其它环境。得到的膜在其外部有更致密的孔，因为当外部环境的水向内移动时，溶剂和非溶剂则向外移动。我们发现本发明配方的粘度可以高到当它经过湿空气通道下降时，足够使生成的中空纤维膜不受触动。

PVDF 有几种来源，根据平均分子量有几类产品。我们发现 HYLAR - 461(Ausimont 公司生产，Morristown，新泽西州)和 KYNAR - 761(Atochem 公司生产，费城，宾夕法尼亚州)特别适用于浇铸本发明的膜。

本发明优选的膜和它们的制备方法将在以下实施例中并参考附图加以叙述。

实施例 1

暴露时间的影响

- 我们配制了含按重量 15.9 % PVDF 聚合物的 HYLAR-461、0.9 % 氯化锂、3.7 % 水、2.3 % 聚乙烯吡咯烷酮(PVPK 17MW - 9,000, BASF, Mtolive, 新泽西州)和 77.2 % 二甲基乙酰胺(DMAC)做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mils(178 μ m)的浇铸刀在用聚乙烯涂覆的纸做的移动带上浇铸了几个膜的样品。浇铸时配料混合物的温度优选的低于约 32 $^{\circ}$ C。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 $^{\circ}$ C, 100 % 或 80 % 相对湿度的空气中暴露了不同的时间, 见表 111。然后膜在温度为 60 $^{\circ}$ C 的水浴中硬化。
- 10 凝结后, 膜用去离子水洗涤, 然后用 0.1 % 羟基丙基纤维素(HPC)的水溶液处理 10 - 15 秒使膜亲水, 再用空气干燥。所得到膜的厚度在 25 μ m 和 30 μ m 之间。每一个膜都在 10psid 下, 用一个直径 47mm 的片(约 35mm 有效直径, 9.5cm² 面积)测定了其渗透性。膜的平均流通孔大小用 Coulter 气孔计测定, 膜的表面和截面用扫描电子显微镜(SEM)观察。
- 15 图 2a - 2c 给出了样品膜 1 - b 的有代表性的 SEM 照片。由膜的截面图(图 2a)可以看到膜的基体结构基本上是各向同性的。但是在基体结构中的孔通常大于在微孔表面中或其邻近处的孔。微孔表面和粗孔表面孔大小的差异可以通过比较微孔表面的 SEM(图 2b)和粗孔表面的 SEM(图 2c)而容易地看出。
- 20 暴露条件、水的流量数据和孔大小列于表 III 中。

表 III

样品号	暴露 时间/湿度	水的流量	平均流速孔大小 (μ m)	表面孔大小 (疏松一边)	表面孔大小 (致密一边)
1 - a	8 秒 100 %	377	-	3 μ m	0.1 μ m
1 - b	10 秒 100 %	694	0.85	20 μ m	0.5 μ m
1 - c	30 秒 100 %	800	1.0	20 μ m	0.8 μ m
1 - d	20 秒 80 %	94	-	NA	NA

1 - e	120 秒 80 %	1364	1.9	30 μ m	2.0 μ m
-------	---------------	------	-----	------------	-------------

注意：水的流量单位是毫升/分/9.5 厘米² @ 10 psid

实施例 II

湿度和溶剂的影响

我们配制了含按重量 16 % PVDF 聚合物 HYLAR - 461, 8.0 % 水, 3.0 % PVPK-17 和 73 % N - 甲基吡咯烷酮做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mil 的浇铸刀在用聚乙烯涂覆的纸做的移动带上浇铸了两个膜的样品。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 70 % 相对湿度下在空气中暴露了不同的时间, 见表 IV。然后, 膜在温度约 60 °C 的水浴中硬化。

凝结后, 膜用去离子水洗涤, 再用 0.1 % HPC 的水溶液处理, 使膜亲水, 然后用空气干燥。得到的膜的厚度在 25 μ m 和 30 μ m 之间。在 10 - psid 下用一个直径 47mm 的片测定了膜的渗透性。用 SEM 观察膜的表面和截面。膜的 SEM 显示出和图 2a - 2c 有相同的结构。但是, 截面的 SEM 指出生成了一些大孔。这个因素表明 NMP 对 PVDF 可能不是像 DMAC 那样好的一种溶剂, 虽然更高的聚合物浓度能够补偿这个问题。

暴露条件、水的流量数据和孔的大小列于表 IV 中。

表 IV

样品号	暴露 时间/湿度	水的流量	表面孔大小 (疏松一边)	表面孔大小 (致密一边)
2 - a	10 秒 70 %	66	3 μ m	0.1 μ m
2 - b	120 秒 70 %	344	4 μ m	1.0 μ m

注意：水的流量的单位是毫升/分/9.5 厘米² @ 10 psid

实施例 III

聚合物浓度的影响

由于按实例 11 所制得的膜出现了大孔, 我们进行了以下的实验以确定聚合物浓度对膜结构的影响。

我们配制了含按重量 20 % PVDF HYLAR-461, 5.0 % 水, 1.5 % PVPK-17 和 73.5 % NMP 做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mils 的浇铸刀在

用聚乙烯涂覆纸的移动带上浇铸了两个膜的样品。浇铸后，刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 70 % 相对湿度下在空气中暴露了不同的时间，见表 V。然后，膜在温度约 55 °C 的水浴中硬化。

5 凝结后，膜用去离子水洗涤，然后用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水，用空气干燥。得到的膜的厚度在 25 μm 和 30 μm 之间。在 10 psid 下，用一个直径 47mm 的片测定了膜的渗透性。用 SEM 观察膜的表面和截面。所制得膜的结构在实质上 and 实例 I 中所示出的相同并不像实例 II 那样有大孔。

暴露条件、水的流量数据和孔的大小列于表 V 中。

10

表 V

样品号	暴露 时间/湿度	水的流量	表面孔大小 (疏松一边)	表面孔大小 (致密一边)
3 - a	60 秒 70 %	297	3 μm	0.3 μm
3 - b	120 秒 70 %	2542	20 μm	2.0 μm

注意：水的流量的单位是毫升/分/9.5 厘米² @ 10 psid

实施例 IV

湿度和暴露时间的影响

15 由于按实例 III 制得的膜中流量和孔大小不同，我们进行了以下的实验来测定湿度和暴露时间的影响。

20 我们配制了含按重量 16 % PVDF HYLAR-461，8.0 % 水，3.0 % PVPK - 17，和 73 % NMP 做为溶剂的浇铸配料。用间隔为 7miles 的浇铸刀在聚乙烯涂覆纸的移动带上浇铸了四个膜的样品。浇铸后，刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 70 % 或 100 % 相对湿度下在空气中暴露了不同时间，见表 VI。然后，膜在温度约 55 °C 的水浴中硬化。

凝结后，膜用去离子水洗涤，再用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水，用空气干燥。得到的膜的厚度在 25 μm 和 30 μm 之间。在 psid 下，用一个直径 47mm 的片测定了膜的渗透性。用 SEM 观察膜的表面和截面。

25 图 3a - 3c 给出一个典型的膜的结果。这是和样品 4 - c 共同制备的膜的 SEM 系列图。图 4a 在截面中显示此膜比和实施例 I 有关的图 2a 中的膜更

疏松。并且此膜具有多孔的结构并基本上是各向同性的。但是，在基体结构中的孔通常大于在微孔表面或其邻近的孔。比较微孔表面的 SEM(图 3b)和粗孔表面的 SEM(图 3c)可以容易地看出在微孔表面和粗孔表面间孔大小的差异。

5 暴露条件、水的流量数据和孔的大小列于表 VI 中。

10

表 VI

样品号	暴露 时间/湿度	水的流量	表面孔大小 (疏松一边)	表面孔大小 (致密一边)
4 - a	10 秒 70 %	66	3 μ m	0.1 μ m
4 - b	120 秒 70 %	344	4 μ m	1.0 μ m
4 - c	10 秒 100 %	1690	20 μ m	2.0 μ m
4 - d	60 秒 100 %	502	5 μ m	2.0 μ m

注意：水的流量单位是毫升/分/9.5 厘米² @ 10 psid

比较膜 4 - a 和膜 4 - c 的性能表明在该温度下 70 % 湿度的影响对 100 % 湿度的影响有惊人的差别。同样地，对比膜 4 - a 和膜 4 - b 的性能表明
15 增加暴露时间可以对低温度有些补偿。但是，膜 4 - d 和膜 4 - c 相比较，流速降低了，在膜的疏松一边的孔的大小也变小了。这说明在 100 % 湿度时，膜有可能过分地暴露了，因而相对湿度和暴露时间并非在所有情况下都是协同的。

实施例 V

20

溶剂的影响

我们配制了含按重量 13.8 % PVDF HYLAR-461， 6.9 % 甘油， 1.7 %

水, 2.0 % PVPK - 17 和 75.6 % 二甲基甲酰胺(DMF)做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mils 的浇铸刀在聚乙烯涂覆纸的移动带上浇铸了两个膜的样品。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 100 % 相对湿度下在空气中暴露了不同时间, 见表 VII。此后, 膜在温度约 60 °C 的水浴中硬化。

5 凝结后, 膜用去离子水洗涤, 然后用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水, 用空气干燥。所有制得膜的厚度在 25 μ m 和 30 μ m 之间。在 10 psid 下, 用一个直径 47mm 的片测定了膜的渗透性。用 SEM 观察膜的表面和截面。SEM 所观察到的结构与实例 I 和 IV 中显示的相同。

暴露条件、水的流量数据和孔的大小列于表 VII 中。

10

表 VII

样品号	暴露 时间/湿度	水的流量	表面孔大小 (疏松一边)	表面孔大小 (致密一边)
5 - a	10 秒 100 %	682	5 μ m	3 μ m
5 - b	60 秒 100 %	199	6 μ m	5 μ m

注意: 水的流量的单位是毫升/分/9.5 厘米² @ 10 psid

实例 VI

支承膜的制备

15 我们配制了含按重量 15.4 % PVDF HYLAR-461, 7.4 % 水和 77.2 % DMF 做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mils 的浇铸刀在非纺织的尼龙支承上浇铸了两个膜的样品。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 100 % 相对湿度下在空气中暴露了 10 秒或 60 秒。此后, 膜在温度约 60 °C 的水浴中硬化。

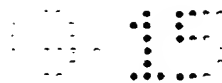
20 凝结后, 膜用去离子水洗涤, 然后用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水, 用空气干燥。

制得的膜浸入含 1 - 摩尔 KOH(pH 约 14)的丙烯碳酸酯的溶液中。由浸液中取出的膜, 与下一个实例相同, 未发现膜有任何的强度变坏或损失的迹象。未发现抗拉强度和延伸率有明显的改变。

实例 VII

25

抗拉强度和断裂延伸率



我们配制了含按重量 15.4 % PVDF HYLAR - 461 , 7.4 % 水和 77.2 % DMF 做为溶剂的浇铸配料。用间隙为 7mils 的浇铸刀在聚乙烯涂覆纸的移动带上浇铸了两个膜的样品。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 100 % 相对湿度下在空气中暴露了 10 或 60 秒。然后, 膜在温度约 60 °C 的水浴中硬化。

凝结后, 膜用去离子水洗涤, 然后用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水, 用空气干燥。

制得的膜浸入含 1 - 摩尔 KOH(pH 约 14)的丙烯碳酸酯的溶液中。由浸液中取出的膜未发现有任何的强度变坏或损坏的迹象。未发现抗拉强度和延伸率有明显的改变。

表 VIII

暴露时间 (天)	膜厚度 (μ m)	抗拉强度 (克/厘米 ²)	断裂延伸率 (%)
1	30	725	77
7	30	700	65.7
14	30	748	69.2
22	30	793	64

实施例 VIII

不对称 PVDF 膜的制备

我们浇铸了含按重量 14.6 % PVDF HYLAR - 461 , 18.8 % 叔戊醇, 4.8 % PVPK-30(平均分子量 45,000), 2.3 % 水和 59.5 % DMF 做溶剂的配料, 制得了高度不对称的 PVDF 膜。用间隙为 12mils 的浇铸刀把配料浇铸在聚乙烯涂覆纸的移动带上。配料混合物保持在 21 °C 和 35 °C 之间。浇铸后, 刚生成的膜在 25 - 27 °C 和 80 % 相对湿度下在空气中暴露了 25 秒。然后, 膜在温度约 56 °C 的水浴中硬化。

凝结后, 膜用去离子水洗涤, 再用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水。然后膜用烤箱在约 70 °C 下烧干, 用一 47mm 直径的片在 10 - psid 下测定了膜的渗透性。得到的膜的厚度约为 70 μ m 至 100 μ m。用 SEM 观察膜的表面和截面。图 4a 和 4b 给出膜的微孔表面和截面图。由截面图(图 4a)可以看出, 由膜的微孔表面进入并通过其基体结构中的很大部分的膜有梯度的孔

结构。这种梯度的孔结构显示出典型的不对称结构，其中由膜的微孔表面至其基体结构，孔的大小是逐步增加的。

水的流量和孔的大小在表 IX 中示出。

表 IX

样品号	水的流量(毫升/分/9.5 厘米 ² @ 10psid)	膜的孔大小
8	750	0.45 μ m

5

实施例 IX

不对称 PVDF 膜的制备

我们浇铸了含按重量 14.6 % PVDF HYLAR - 461, 18 % 叔戊醇, 4.8 % PVPK-30, 2.3 % 水和 60.3 % 做为溶剂的 DMF 的配料, 制得了高度不对称的 PVDF 膜。用间隙为 8.5mils 的浇铸刀把配料浇铸到聚乙烯涂覆纸的移带上。浇铸后, 刚生成的膜在 25 °C - 27 和 100 % 相对湿度下在空气中暴露了 25 秒。然后, 膜在温度约 50 °C 的水浴中硬化。

凝结后, 膜用去离子水洗涤, 再用 0.1 % HPC 的水溶液处理使膜亲水。膜在空气中干燥, 在 10 - psid 下, 用 - 47mm 直径的片测定了膜的渗透性。平均流量的孔大小用 Coulter 气孔计测定。制得的膜厚度在 50 μ m 和 75 μ m 之间。

15

水的流量和孔的大小列于表 X 中。

表 X

样品号	水的流量(毫升/分/9.5 厘米 ² @ 10psid)	膜孔大小
7	769	0.667 μ m

实施例 X

疏水 PVDF 膜的制备

我们按照实施例 VIII 的配方和步骤制备了一个 PVDF 膜, 唯一的区别是膜未用 HPC 进行后处理。水的流量和膜孔的大小和表 IX 中的数据相同。但是, 膜需要用 50 % 异丙醇水溶液进行预润湿。本发明其它适用于疏水膜的预润湿剂有甘油、Zonyl, Triton, PVP 和 HPC。

20

实施例 XI

内部各向同性 PVDF 膜的制备

我们配制了一种和实施例 VIII 一样的浇铸配料, 并制成了一种内部各向同性的 PVDF 膜, 但浇铸膜时使配料混合物温度高于 35 °C。图 3a 是膜的截

25

面图，图 3b 和 3c 分别是微孔表面和反面的图。由截面图(图 3a)可以看出膜在靠近微孔表面处的致密区域和膜的靠近反面的“反面皮层”区域之间的中间区域有基本不变的孔结构。这种基本不变的孔结构是本发明的内部各向同性 PVDF 膜的优选实施方案。

5

实施例 XII

HYLAR - 461 和 KYNAR - 761 的性能

一种优选的 PVDF 的牌号称为 HYLAR - 461 可自市场购得。另一种可购得的 PVDF 的牌号是 KYNAR - 761。本发明打算用任何适用的 PVDF 浇铸膜。本发明优选采用 HYLAR - 461，KYNAR - 761 或具有表 XI 中同样性能的相似的材料。

10

表 XI

性能	HYLAR - 461	KYNAR - 761
比重	1.75 - 1.77	1.78
比容	0.56 - 0.57 毫升/克	0.56 毫升/克
折光指数	1.42	- -
熔点	311 - 320 ° F	352 ° F
成型收缩	2 - 3 %	- -
吸水率	0.04 %	< 0.04 % (24 时)
屈服	4000 - 8000 磅/英寸 ² 77 ° F	- -
抗拉强度	2000 - 3000 磅/英寸 ² 212 ° F	- -
断裂	4500 - 7500 磅/英寸 ² 77 ° F	7800 磅/英寸 ²
抗拉强度	2500 - 3500 磅/英寸 ² 212 ° F	- -
导热系数	0.70 - 0.80 英制 热单位英寸/时英尺 ² ° F	1.32 英制热单位英寸/ 时英尺 ² ° F
比热	0.30 - 0.34 英制 热单位/磅/° F	0.23 英制 热单位/磅/° F
熔体粘度	25,500 - 30,000 泊在 100/秒和 450 ° F	- -

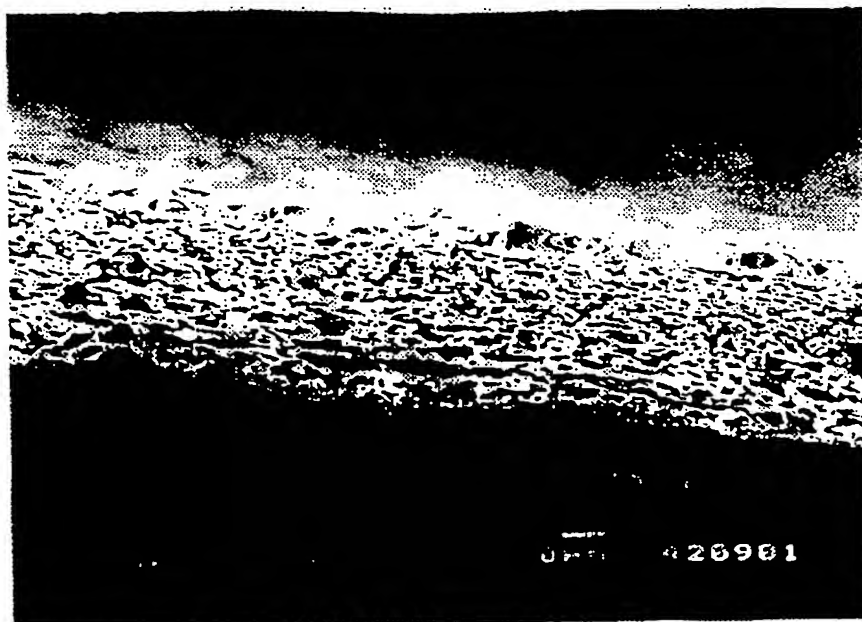


图 1a

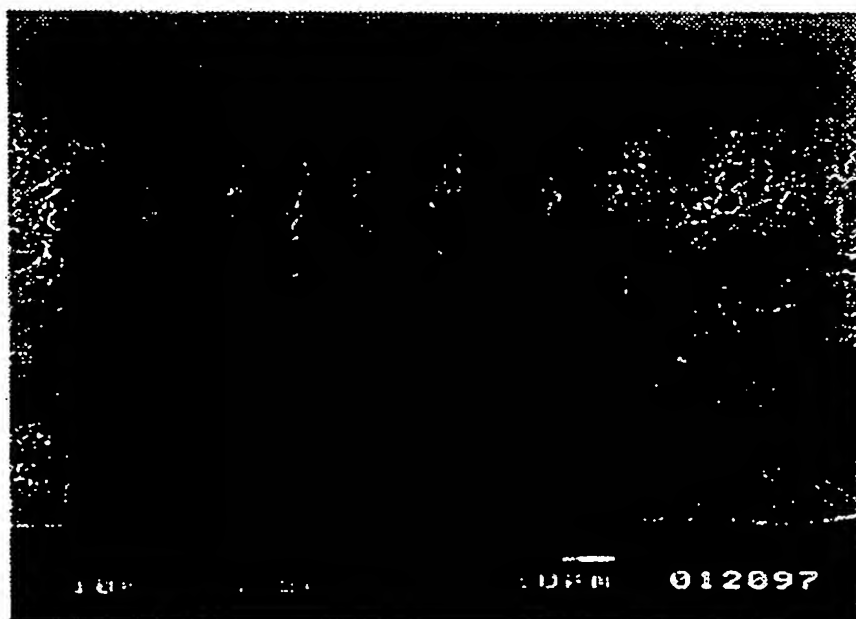


图 1b

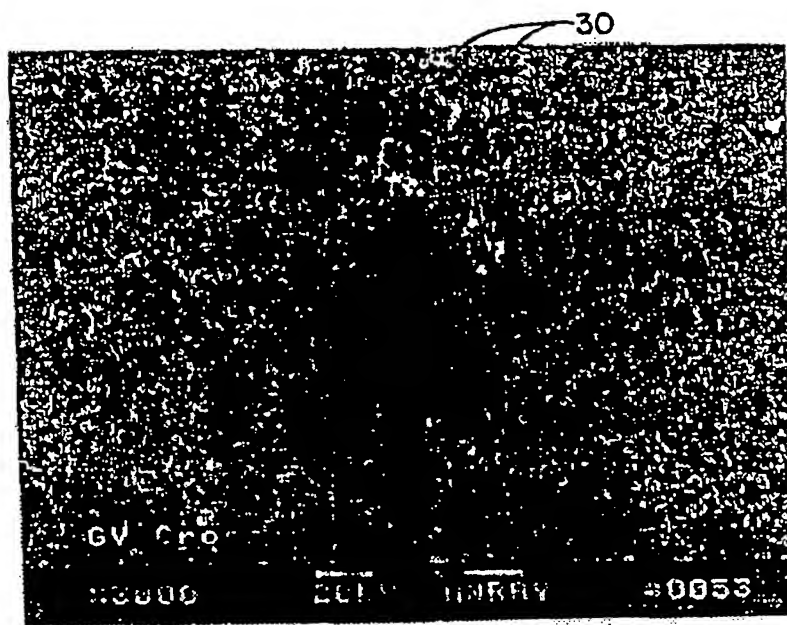


图 1c

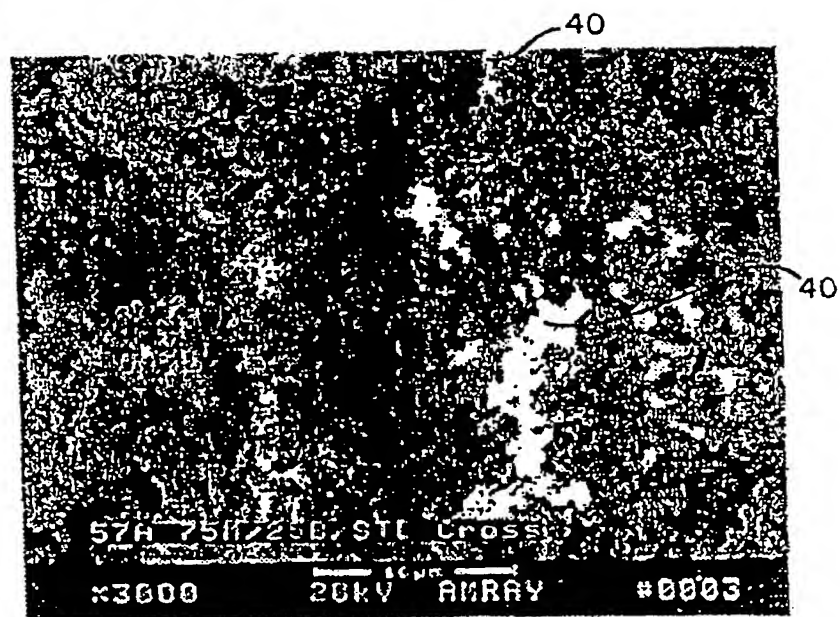


图 1d



图 2a

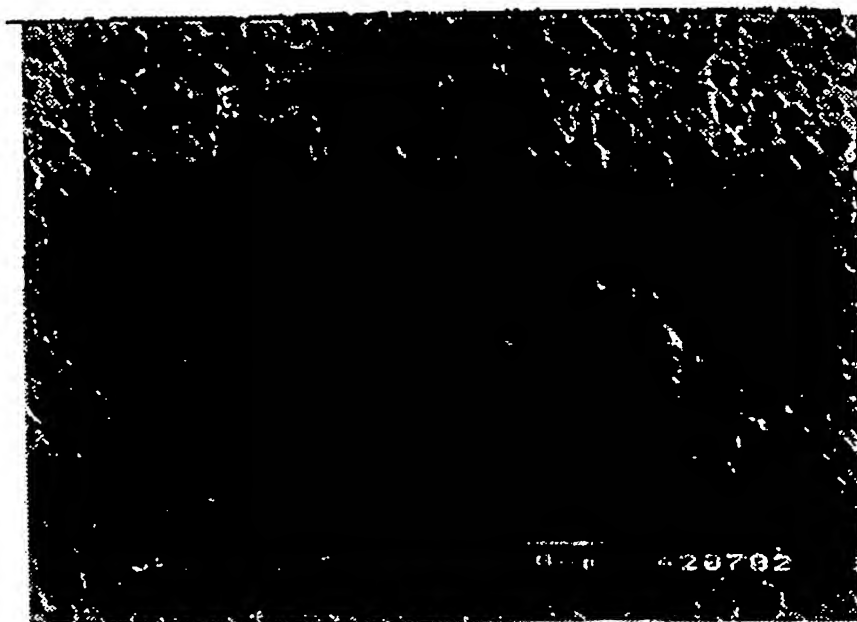


图 2b

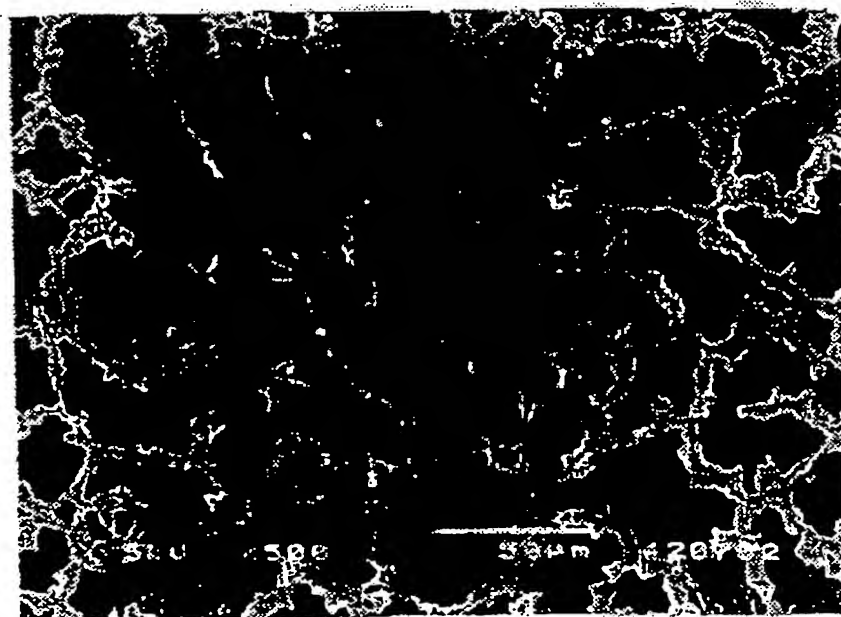


图 2c

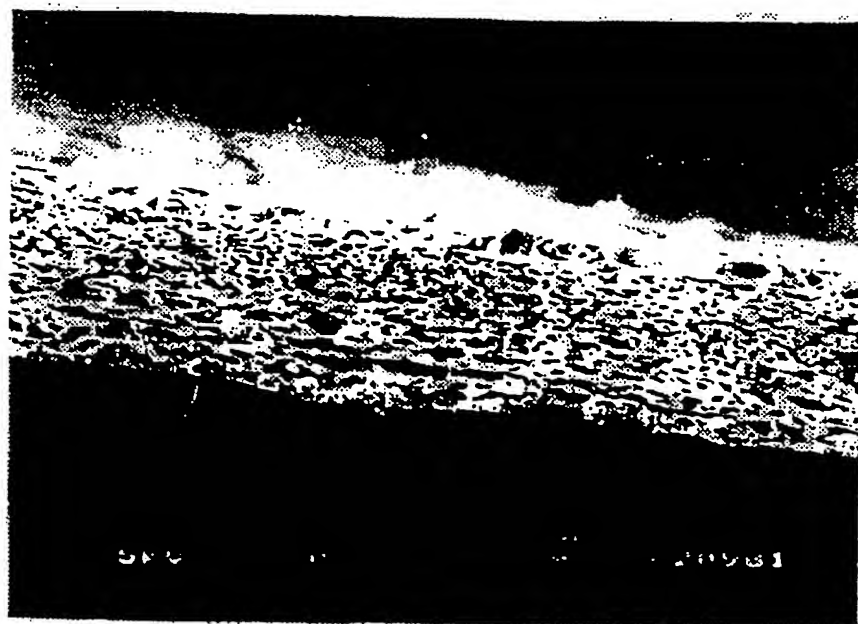


图 3a

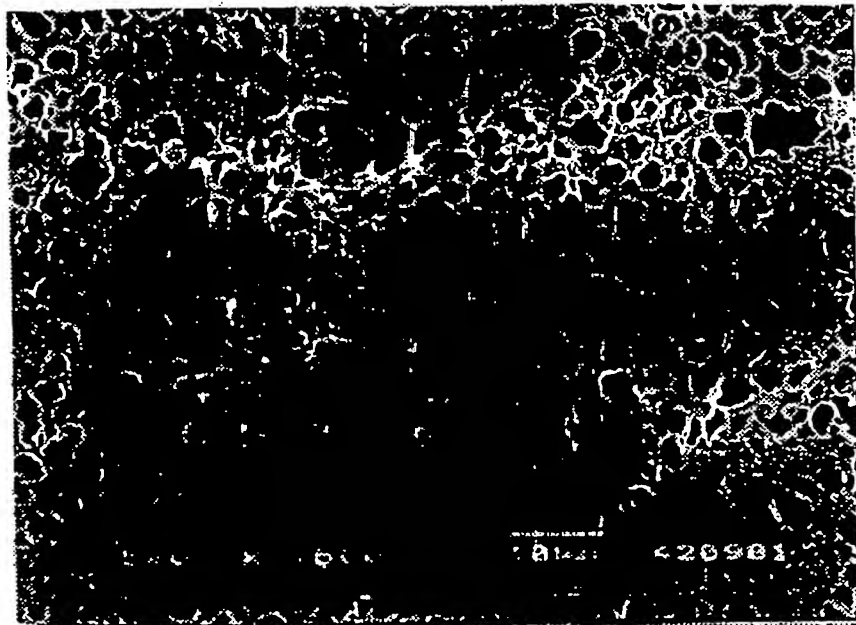


图 3b

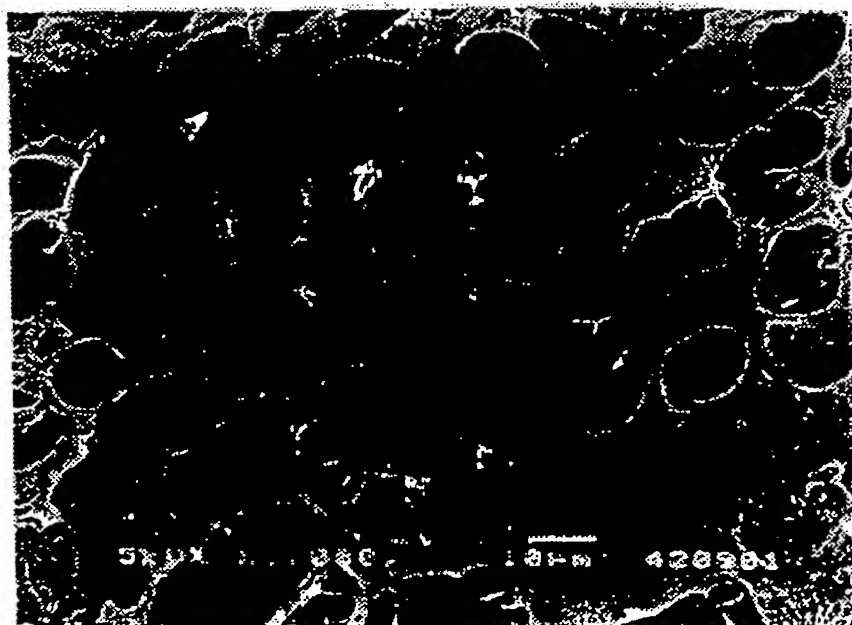


图 3c

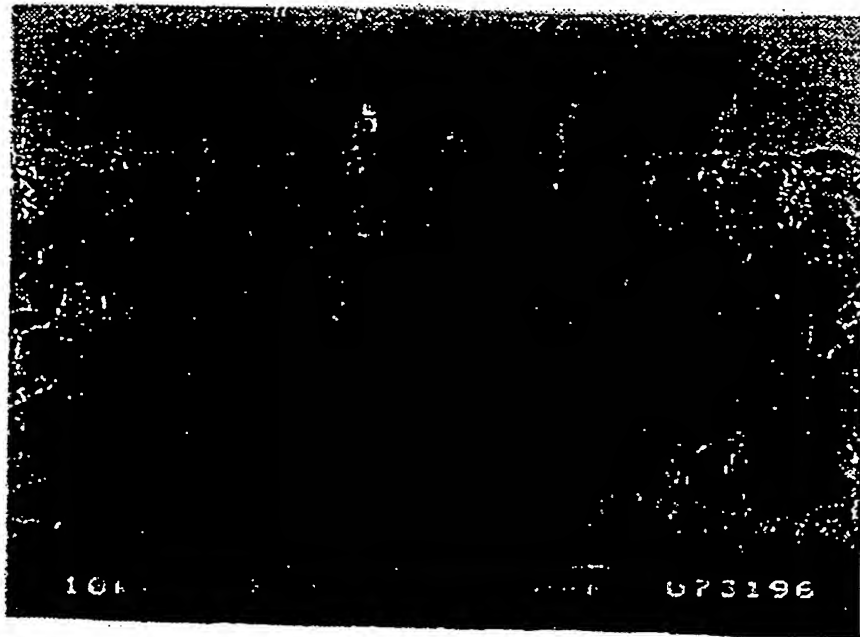


图 4a

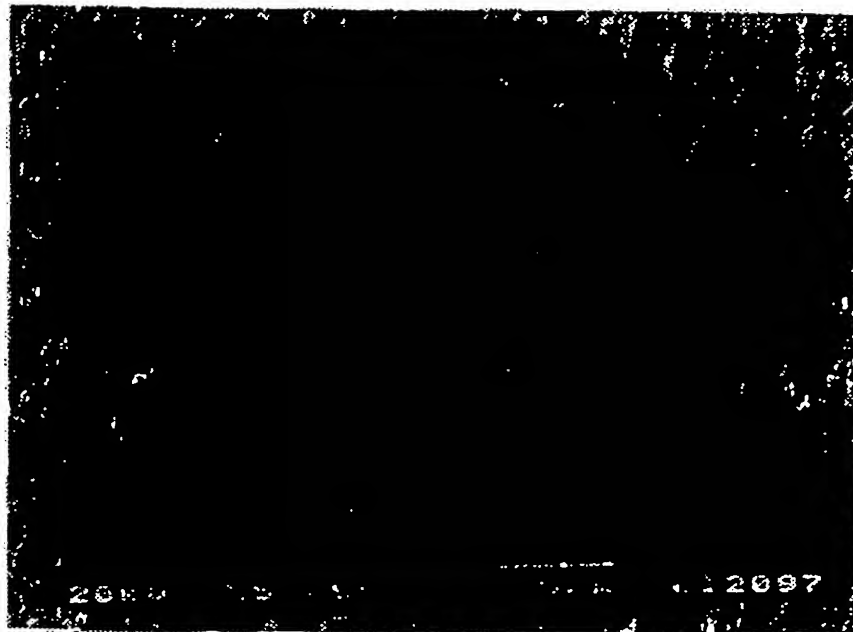


图 4b

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)